

Смирнова Зинаида Игоревна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЁНОК ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$   
МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОГО СИНТЕЗА**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель

доктор химических наук,  
профессор  
Маскаева Лариса Николаевна

Официальные оппоненты

Поляков Евгений Валентинович,  
доктор химических наук, старший  
научный сотрудник, ФГБУН  
Институт химии твердого тела  
УрО РАН, заместитель директора

Титов Александр Натанович,  
доктор физико-математических наук,  
ФГБУН Институт физики металлов  
УрО РАН, ведущий научный  
сотрудник лаборатории электронной  
спектроскопии

Ведущая организация

ФГБОУ ВПО «Казанский  
национальный исследовательский  
технологический университет»,  
г. Казань

Защита состоится 12 сентября 2013 г. в 15-00 часов  
на заседании диссертационного совета Д 212.285.23  
на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург,  
ул. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский  
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат разослан 20 мая 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Неудачина Л.К.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Регистрация инфракрасного излучения является основой современного тепловидения. Материалы, чувствительные в ИК-диапазоне спектра, находят широкое применение для изготовления фотоприемных устройств, используемых в металлургии, робототехнике, медицине, экологии, в космической и военной технике. Среди материалов, чувствительных к дальнему ИК-диапазону спектра, особое место занимают твердые растворы замещения на основе халькогенидов металлов. Используемые в настоящее время для этих целей  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  и  $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$  требуют для своего получения сложного технологического оборудования и имеют высокую коммерческую стоимость. Актуальной задачей является создание и разработка технологии синтеза альтернативных им соединений. К числу последних следует отнести твердые растворы замещения в системе  $\text{PbSe}-\text{SnSe}$ . Для их получения используются традиционно высокотемпературные методы синтеза, а также активно разрабатываемый метод химического осаждения из водных растворов. Анализ выполненных работ по гидрохимическому синтезу пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  показывает, что он сопряжен с трудностями, обусловленными высокой устойчивостью гидроксокомплексов олова в водных растворах. Достигнутый на сегодня верхний предел содержания олова в составе  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  при гидрохимическом осаждении составляет всего ~13 ат. %.

В этой связи перспективным и интересным направлением является метод ионообменного синтеза  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  путем замещения ионов свинца(II) в кристаллической решетке  $\text{PbSe}$  на ионы олова(II) при выдерживании пленки селенида свинца в специально приготовленном водном растворе соли олова(II).

К настоящему времени отсутствуют сведения по ионообменному синтезу пленок твердых растворов замещения  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . Не продемонстрирована возможность реализации указанного процесса, не определены физико-химические закономерности и условия его проведения, не исследованы структура, состав и функциональные свойства получаемых соединений.

В связи с изложенным, **целью диссертационной работы** являлось изучение физико-химических закономерностей получения пленок твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  методом ионообменного замещения в системе « $\text{PbSe}_{\text{тв}}$  – водный раствор  $\text{SnCl}_2$ », установление взаимосвязей между условиями их синтеза, составом, структурой и свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие экспериментальные и теоретические задачи.

1. Расчетным путем определить термодинамическую вероятность протекания ионообменной реакции в системе « $\text{PbSe}_{\text{ТВ}}$  – водный раствор  $\text{SnCl}_2$ » в реакционных системах, содержащих в качестве комплексообразующих агентов ацетат, цитрат, тартрат, нитрат, хлорид натрия или трилон Б в зависимости от pH и концентрации лигандов.

2. Провести анализ изменения свободной энергии Гиббса ионообменной реакции на межфазной границе « $\text{PbSe}_{\text{ТВ}}$  – водный раствор  $\text{SnCl}_2$ » с возможным формированием твердых растворов замещения  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  в присутствии различных комплексообразующих добавок и выбрать оптимальные условия проведения ионообменного замещения.

3. Методом ионообменного синтеза получить пленки твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ , изучить их состав, структуру и морфологию.

4. Определить коэффициент твердофазной диффузии ионов олова(II) в пленке селенида свинца при ее контакте с водным раствором  $\text{SnCl}_2$ .

5. Предложить механизм ионообменного процесса на межфазной границе « $\text{PbSe}_{\text{ТВ}}$  – водный раствор соли олова(II)».

6. Изучить фотоэлектрические и оценить спектральные характеристики термообработанных пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  и плёнок  $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Se}$ , модифицированных добавкой олова.

#### **Научная новизна диссертационной работы.**

1. Впервые для целенаправленного получения пленок твердых растворов замещения в халькогенидных системах был применен метод ионообменного синтеза на межфазной границе «халькогенид металла  $\text{M}^{\text{I}}$  – водный раствор ионов металла  $\text{M}^{\text{II}}$ ».

2. Впервые методом ионообменного синтеза в системе «пленка селенида свинца – водный раствор соли олова(II)» были сформированы пленки твердых растворов замещения  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  широкого диапазона составов  $0 < x \leq 0,316$ .

3. Результаты расчета изменения энергии Гиббса, определяющие термодинамическую вероятность реакции ионообменного замещения в системе «селенид свинца – водный раствор соли олова(II)» с учетом побочных реакций комплексообразования в присутствии различных комплексообразующих агентов.

4. Состав, структура, морфология и фотоэлектрические свойства полученных ионообменным синтезом пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ , а также слоев  $\text{PbSe}$ , поверхность которых модифицирована соединениями олова.

5. Экспериментально определенная величина коэффициента твердофазной диффузии олова(II) в тонкой поликристаллической пленке селениде свинца при контакте ее с водным раствором  $\text{SnCl}_2$ , равная при 368 К  $(4,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ .

6. Предложен механизм и сформулированы общие физико-химические закономерности реакции ионообменного замещения на межфазной границе «PbSe<sub>тв</sub> – водный раствор соли олова(II)».

#### **Практическая значимость работы.**

1. Продемонстрирована возможность ионообменного синтеза из водных сред пленок твердых растворов замещения Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se широкого диапазона составов ( $0 < x \leq 0,316$ ).

2. Определены оптимальные условия ионообменного синтеза (концентрация комплексообразующего агента, температура, pH среды) пленок твердых растворов замещения Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se в реакционной системе, содержащей в качестве комплексообразующего вещества ацетат-ионы.

3. Имеющее справочный характер значение коэффициента твердофазной диффузии олова(II) в пленке PbSe ( $D = (4,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с при 368 К).

4. Получены фоточувствительные пленки селенида свинца, модифицированные примесью олова, которые могут быть использованы в качестве чувствительных элементов фотодетекторов и фотоприемных устройств в более длинноволновой области ИК-спектра по сравнению с индивидуальным PbSe.

#### **Положения диссертации, выносимые на защиту.**

1. Результаты термодинамического расчета, характеризующие вероятность ионообменной реакции в системе «PbSe<sub>тв</sub> – водный раствор соли олова(II)» в зависимости от pH и концентрации различных комплексообразующих агентов.

2. Элементный состав, структура, морфология и концентрационные профили распределения элементов по глубине полученных пленок твердых растворов Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se, а также слоев Pb(Sn)Se, поверхность которых модифицирована соединениями олова.

3. Взаимосвязь между условиями выдержки пленок PbSe в водных растворах соли олова(II) и свойствами получаемых твердых растворов Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se или слоев Pb(Sn)Se, модифицированных соединениями олова.

4. Предложенный механизм ионообменного синтеза, обеспечивающий формирование твердых растворов замещения Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se.

**Личный вклад** автора состоял в постановке задач исследования, планировании экспериментов, непосредственном участии в их проведении, обработке, анализе и обобщении полученного экспериментального материала по синтезу и изучению свойств изготовленных пленок селенида свинца и твердых растворов замещения на его основе.

**Апробация работы.** Основные результаты и положения диссертационных исследований докладывались и обсуждались на региональной студенческой научной конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Екатеринбург, 2008), VIII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2008), XVII Международной конференции по химической термодинамике в России» (Казань, 2009), IX Международной научной конференции «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии» (Кисловодск, 2009), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2012» (Екатеринбург, 2012), XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (Ставрополь, 2012), III Международной научной конференции «Наноструктурные материалы 2012 – Россия-Украина-Беларусь» (Санкт-Петербург, 2012).

**Публикации.** По результатам исследования опубликовано 14 печатных работ, в том числе 1 патент РФ, 5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 1 статья в научном сборнике, тезисы 7 докладов на конференциях регионального, Всероссийского и Международного уровней.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав с выводами, общих выводов и библиографического списка, включающего 194 наименования цитируемой литературы. Работа изложена на 157 страницах, содержит 57 рисунков и 7 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, раскрыта его научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также приведены результаты апробации работы.

**В первой главе** проведен литературный обзор имеющихся публикаций о составе, структуре и функциональных свойствах твердых растворов замещения  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . Описаны их области применения и методы получения.

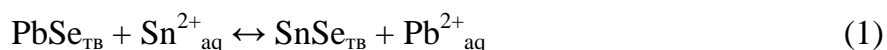
Показано, что уникальным свойством твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  является их способность к инверсии валентной зоны и зоны проводимости, когда с ростом содержания олова до ~20 ат. % ширина запрещенной щели снижается практически до нуля. Это приводит к сдвигу спектральной кривой фоточувствительности в дальнюю ИК область до ~14 мкм, в которой излучает большинство практически важных объектов.

Традиционно пленки  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  синтезируют методами физической эпитаксии, которые требуют дорогостоящего оборудования, создания глубокого вакуума, применения высоких температур и исходных реагентов высокой степени чистоты. Альтернативой им является более простой в технологическом отношении метод химического синтеза из водных сред. Однако, ввиду высокой прочности гидроксокомплексов олова в водных растворах, область условий устойчивого совместного осаждения селенидов  $PbSe$  и  $SnSe$  оказывается узкой, и стабильное воспроизводимое получение слоев  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  из водных сред затруднено. Кроме того, максимально достигнутое к настоящему моменту содержание олова в составе твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  при гидрохимическом синтезе составляет всего лишь 12,7 ат.%. Поэтому требуется дальнейшая разработка и усовершенствование гидрохимических методик. В этой связи перспективным представляется метод ионообменного синтеза, суть которого состоит в протекании стехиометрического обмена ионов металла из тонкой пленки халькогенида на ионы металла из контактирующего с ней водного раствора. Процессы ионообменной сорбции могут сопровождаться фазовыми переходами с образованием новых кристаллических фаз, однако механизм подобных реакций до конца пока не ясен.

**Во второй главе** описаны исходные реактивы и материалы, методы синтеза базовых пленок  $PbSe$  для проведения ионного обмена и методика ионообменного синтеза, дана краткая характеристика использованных методов анализа получаемых материалов.

Синтез базовых пленок  $PbSe$  проводился из двух реакционных смесей. Этилендиамин-ацетатная реакционная смесь содержала ацетат свинца(II), ацетат аммония, этилендиамин, йодид аммония, селеномочевину и сульфит натрия. Осаждение вели в течение 90 мин на ситалловых подложках марки СТ-50 или на кварцевом стекле при температуре 303 К в термостате «Ultra-Thermostat U-10» с точностью поддержания температуры  $\pm 0,1$  К. Цитратно-аммиачная реакционная смесь содержала ацетат свинца(II), цитрат натрия, гидроксид аммония, йодид аммония, селеномочевину и сульфит натрия. Осаждение вели в течение 60 мин на ситалловых подложках марки СТ-50 при температуре 313 К.

Перед проведением ионообменного синтеза выполнялся термодинамический анализ вероятности протекания ионообменной реакции



с учетом конкурирующих процессов комплексообразования в водном растворе. Для этого использовался подход, основанный на анализе так называемых эффективных произведений растворимости малорастворимых соединений  $PbSe$  и  $SnSe$ .

В ходе ионообменного синтеза подложки с пленками PbSe, нанесенными в один или три слоя, погружали в водные растворы различных составов, содержащие соль  $\text{SnCl}_2$  в качестве источника ионов олова, комплексообразующие агенты, соляную кислоту HCl и гидроксид натрия NaOH для регулирования pH.

Раствор состава № 1 содержал хлорид олова, ацетат аммония, соляную кислоту и гидроксид натрия для регулирования pH. В ряде случаев вместо ацетата аммония был использован ацетат натрия. Длительность выдержки в растворе № 1 составляла от 1 до 9 ч при температурах от 298 до 368 К. В условиях комнатной температуры были проведены опыты с длительностью синтеза от 1 ч до 6 суток.

Раствор состава № 2 содержал хлорид олова, цитрат натрия, соляную кислоту и гидроксид натрия для регулирования pH. Длительность выдержки в этом растворе составляла от 1 до 5 ч при температурах от 298 до 363 К. В условиях комнатной температуры были проведены опыты с длительностью от 1 ч до 3-х месяцев.

Толщину полученных пленок определяли методом интерференционной микроскопии на микроинтерферометре Линника МИИ-4М. Погрешность измерений составляла ~30%.

Для повышения фоточувствительности полученных пленок они подвергались термообработке в стабилизируемой электрической печи ПМ-1,0-7. Отжиг проводили в интервале температур 423–673 К. Точность поддержания температуры в зоне размещения образцов составляла  $\pm 2$  К.

Для исследования морфологии поверхности и элементного состава пленок был использован метод растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным электронным микрозондовым анализом на следующих микроскопах. Электронный микроскоп MI-RA3LMV, электронный микроскоп JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа – рентгеновским спектрометром EDS Inca Energy 250, а также микроскоп JEOL JSM 6390 LA, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским анализатором JEOL EX-23010 BU.

При проведении элементного анализа глубина анализируемого слоя составляла ~1 мкм при напряжении первичного пучка 20 кВ. С целью уменьшения глубины анализа в ряде случаев напряжение пучка снижали до 10 кВ. Точность определения элементного состава в атомных долях составляла ~10%.

Структурные исследования пленок проводились на дифрактометре ДРОН-УМ1. Рентгенограммы получали в медном излучении с применением пиролитического графита в качестве монохроматора для выделения  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  – дублета из сплошного спектра в интервале



углов  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $100^\circ$  в режиме пошагового сканирования с шагом  $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$  и временем накопления сигнала в точке 5 с.

Величина параметра решетки синтезированных пленок определялась с учетом межплоскостных расстояний всех наблюдаемых дифракционных отражений, которые описывались функцией псевдо-Фойгта после вычитания фона. Уточнение параметров структуры проводилось методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы WinPLOTR, входящей в состав программного обеспечения FullProf 2.05.

Для построения концентрационных профилей распределения элементов по глубине пленок, а также определения их химического состояния, использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с послойным ионным травлением. Анализ проводился на электронном спектрометре *ESCALAB MK II* (*VG Scientific*, Великобритания) с магниевым и алюминиевым катодами в качестве источников немонахроматического рентгеновского излучения  $MgK_\alpha$  (1253,6 эВ) и  $AlK_\alpha$  (1486,6 эВ). Для сохранения чистоты поверхности образца на протяжении всего эксперимента в камере электронного спектрометра поддерживался сверхвысокий вакуум ( $10^{-8}$  Па).

Для анализа фотоэлектронных спектров использовали программу XPSPEAK4.1.

Точность определения количественного содержания элементов в различных слоях пленки в атомных долях составляла  $\sim 10\%$ .

Для измерения электрического сопротивления пленок использовался двухзондовый метод. Перед проведением измерений изготавливались сенсорные элементы с размером чувствительной площади  $5 \times 5$  мм.

Измерение фоточувствительности сенсорных элементов проводилось на установке К.54.410, использующей в качестве источника излучения АЧТ с температурой 573 К.

Длинноволновая граница поглощения пленок определялась на установке УФИ-1 при помощи сменных оптических фильтров.

**В третьей главе** проведен термодинамический анализ вероятности протекания ионообменной реакции (1).

Стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta G_T^0$  реакции определяется по формуле

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{PP_{PbSe}^0}{PP_{SnSe}^0}. \quad (2)$$

Величина  $\Delta G_T^0$ , рассчитываемая при использовании термодинамических произведений растворимости  $PP_{PbSe}^0 = 1 \cdot 10^{-38}$  и  $PP_{SnSe}^0 = 4 \cdot 10^{-39}$ , при комнатной температуре составляет  $-2,23$  кДж/моль, что не дает однозначно судить о направлении процесса.

Для учета побочных реакций комплексообразования в водном растворе расчет  $\Delta G_T^0$  был выполнен с помощью величин так называемых эффективных (условных) произведений растворимости (ПР). В литературе показано, что эффективные ПР имеют строгий термодинамический смысл, являясь мерой изменения энергии Гиббса процессов с участием твердых фаз в водных растворах, протекающих в условиях смещения равновесия под влиянием конкурирующих реакций комплексообразования.

Основным уравнением для расчета  $\Delta G_T$  с учетом побочных реакций являлось выражение

$$\Delta G_T = -RT \ln \frac{\alpha_{Sn^{2+}} PP_{PbSe}^0}{\alpha_{Pb^{2+}} PP_{SnSe}^0}, \quad (3)$$

где  $\alpha_{Pb^{2+}}$  и  $\alpha_{Sn^{2+}}$  – долевые концентрации незакомплексованных ионов  $Pb^{2+}$  и  $Sn^{2+}$ .

Анализ изменения свободной энергии Гиббса проводился для водных растворов, содержащих в качестве комплексообразующих добавок ацетат-, цитрат-, тартрат-, хлорид-, нитрат-ионы или трилон Б в диапазоне pH от 0 до 14 в условиях комнатной температуры. Результаты расчета представлены на рис. 1. Показано, что вероятность ионообменного превращения PbSe в SnSe зависит от соотношения прочностей комплексов, образуемых ионами  $Pb^{2+}$  и  $Sn^{2+}$  с различными комплексообразующими агентами в водном растворе. При этом лиганды, для которых проводился расчет, могут быть расположены в следующий ряд в порядке убывания вероятности ионообменного процесса:



На основе расчетных данных для экспериментальных исследований реакции (1) были выбраны две реакционные системы – ацетатная и цитратная.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования процесса ионообменного замещения на границе « $PbSe_{тв} - SnCl_{2aq}$ » в ацетатной реакционной системе.

Показано, что проведение процесса в ацетатном растворе соли  $SnCl_2$  уже при слабокислом значении pH среды (~6 ед. pH) приводит к образованию побочных кислородсодержащих фаз. Поэтому целесообразна реализация ионообменного синтеза из сильноокислых сред, в которых, кроме того, вероятность ионообменной реакции в соответствии с более низкими величинами изменения свободной энергии Гиббса повышается.

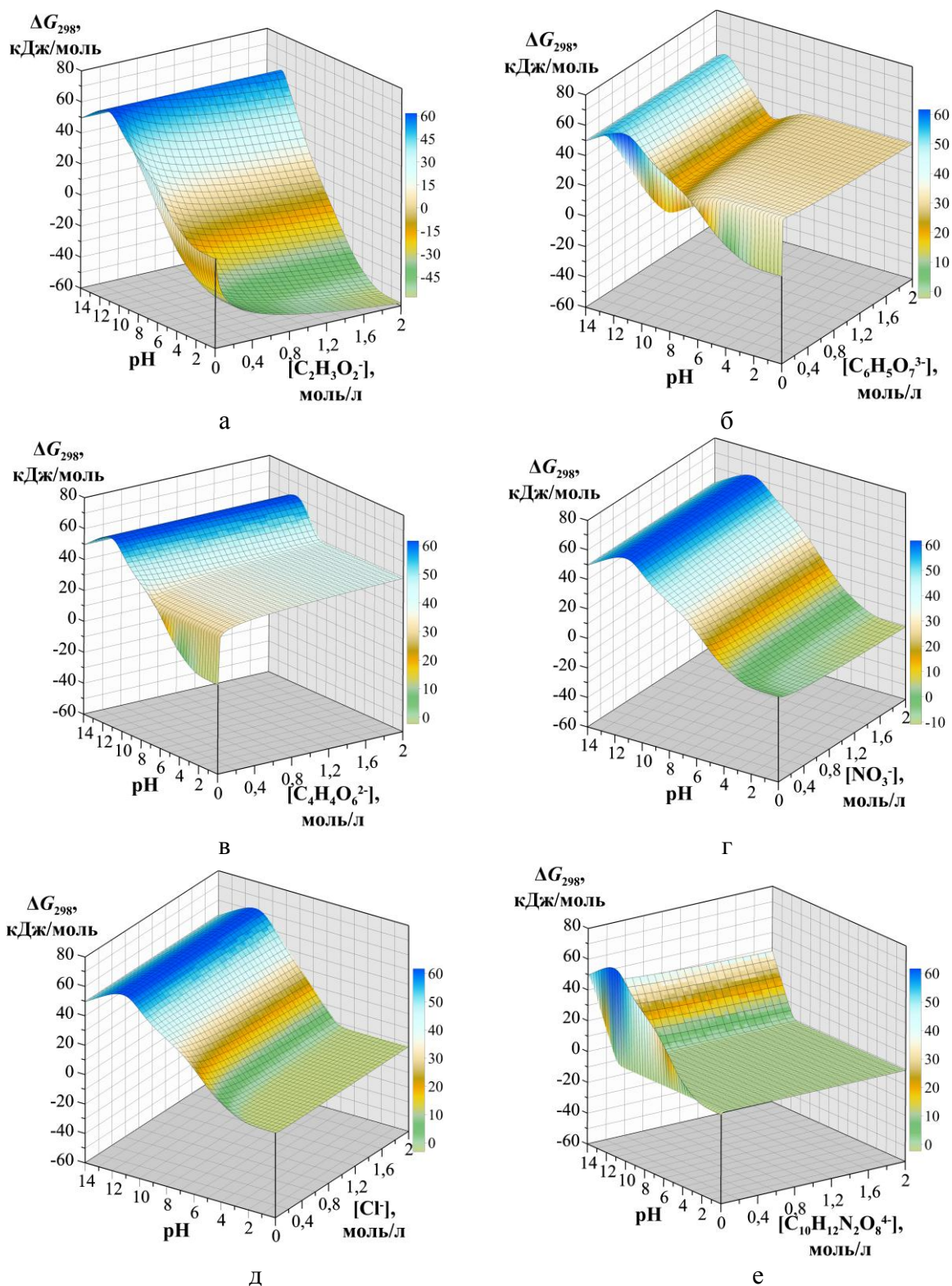


Рис. 1. Зависимость изменения свободной энергии Гиббса ионообменного процесса на межфазной границе « $\text{PbSe}_{\text{ТВ}}$  – водный раствор  $\text{SnCl}_2$ » от pH и концентрации лигандов в реакционных системах, содержащих  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (а),  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (б),  $\text{NaCl}$  (в),  $\text{NaNO}_3$  (г),  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (д) и  $\text{Na}_2\text{H}_{14}\text{C}_{10}\text{N}_2\text{O}_8$  (е)

Изучалось влияние температуры, а также концентрации соли олова(II) на процесс ионообменного замещения в системе « $\text{PbSe}_{\text{ТВ}}$  – ацетатный раствор  $\text{SnCl}_2$ ».

Как показал анализ изменения морфологии поверхности пленок  $\text{PbSe}$  при выдержке в ацетатных растворах хлорида олова(II) при различных температурах (рис. 2), рост температуры процесса приводит к усилению степени рыхлости пленок. Если через 6 суток выдержки пленки в 0,05 М сильноокислом растворе  $\text{SnCl}_2$  при 289 К размер наночастиц, из которых сформирована пленка, составляет  $\sim 20$  нм, и они объединяются в глобулы диаметром 500-700 нм (рис. 2а), то с повышением температуры до 333 К уже через 9 часов глобулы укрупняются до 1000-1500 нм (рис. 2б). С дальнейшим ростом температуры до 358 К размер наночастиц увеличивается до  $\sim 50$  нм, и наблюдается изменение характера их объединения в пленке: они перестают образовывать глобулы (рис. 2в). При 368 К размер нанокристаллитов остается практически тем же, однако они пространственно отделяются друг от друга, в результате чего в целом формируется более рыхлая структура (рис. 2г).

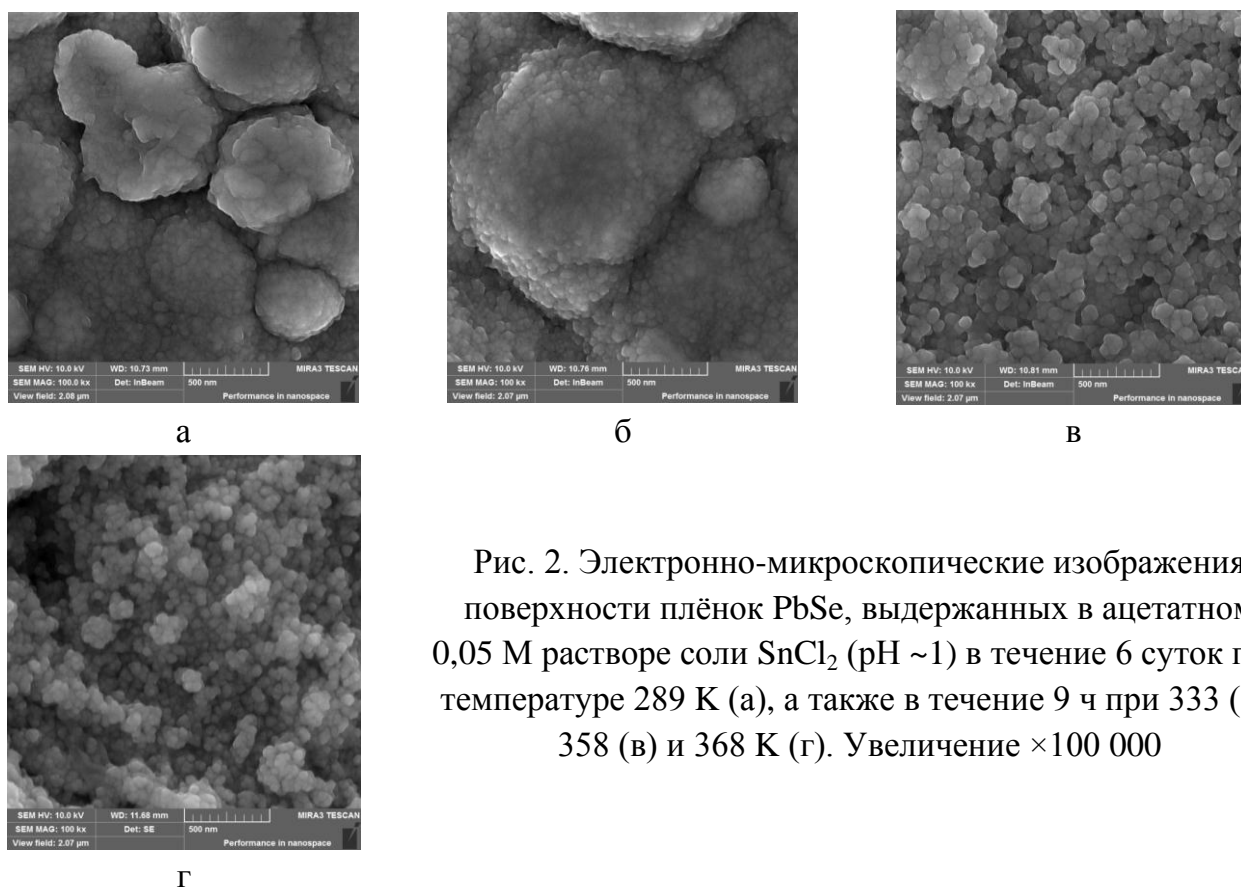


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поверхности плёнок  $\text{PbSe}$ , выдержанных в ацетатном 0,05 М растворе соли  $\text{SnCl}_2$  (pH  $\sim 1$ ) в течение 6 суток при температуре 289 К (а), а также в течение 9 ч при 333 (б), 358 (в) и 368 К (г). Увеличение  $\times 100\,000$

Наблюдаемое с ростом температуры увеличение степени рыхлости пленок должно приводить к ускорению накопления в них олова за счет термостимулированного диффузионного перемещения олова по границам зерен пленки  $\text{PbSe}$  при ее контакте с водным раствором  $\text{SnCl}_2$ .

Суммарный элементный состав пленок PbSe, выдержанных в ацетатном 0,05 М растворе SnCl<sub>2</sub> (pH ~1) при различных температурах, определялся методом энерго-дисперсионного анализа. Образцы исследовались на содержание свинца, олова и селена. Результаты представлены на рис. 3 в виде гистограмм в зависимости от температуры контакта пленок PbSe с ацетатным раствором SnCl<sub>2</sub>.

Как видно из рис. 3, через 6 суток выдержки пленок в растворе SnCl<sub>2</sub> при температуре 289 К концентрация олова в них составляет только 1,8 ат. %. Выдержка пленок в течение 9 часов при 333, 358 и 368 К приводит к повышению содержания олова, соответственно, приблизительно в 7, 10 и 30 раз.

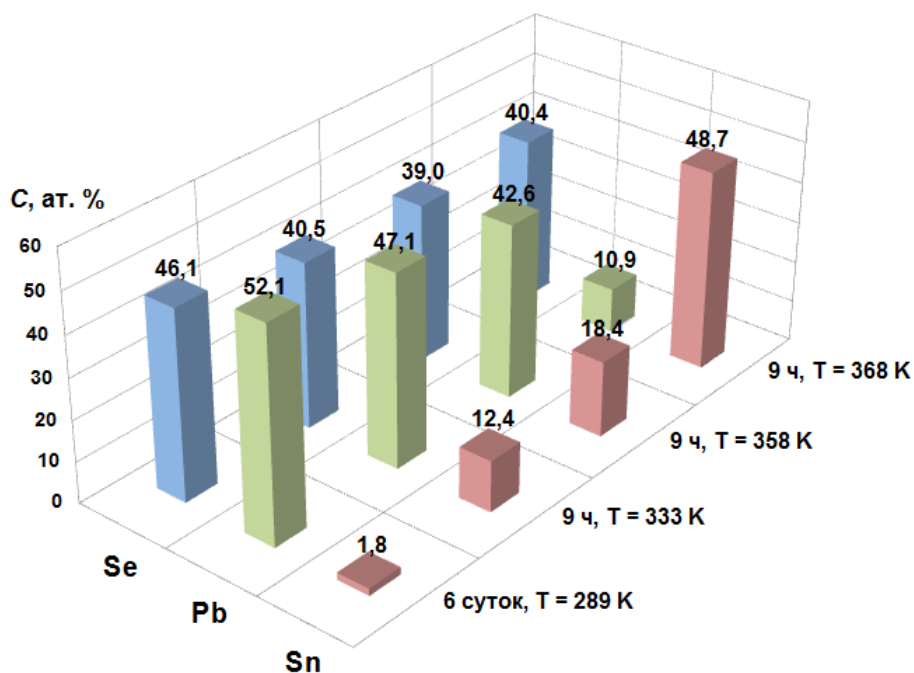


Рис. 3. Элементный состав плёнок PbSe, выдержанных в ацетатном 0,05 М растворе SnCl<sub>2</sub> в течение 6 суток при температуре 289 К (а), а также в течение 9 ч при 333 (б), 358 (в) и 368 К (г)

Установленный факт ускорения накопления олова в пленках PbSe является одновременно результатом увеличения температуры, интенсифицирующей диффузионные процессы, и повышением рыхлости структуры пленок, наблюдаемым с ростом температуры (рис. 2).

Несмотря на то, что с повышением температуры процесса суммарное содержание олова в пленках PbSe, выдержанных в ацетатном 0,05 М растворе хлорида олова(II) с pH ~1, увеличивается, анализ рентгенограмм тех же пленок (рис. 4) показывает, что протекание ионообменной реакции (1) с образованием твердых растворов замещения Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se становится возможным только при  $T \geq 358$  К.

Содержание олова в составе твердых растворов замещения определялось по изменению параметра решетки базового селенида свинца при его контакте с водным раствором  $\text{SnCl}_2$ .

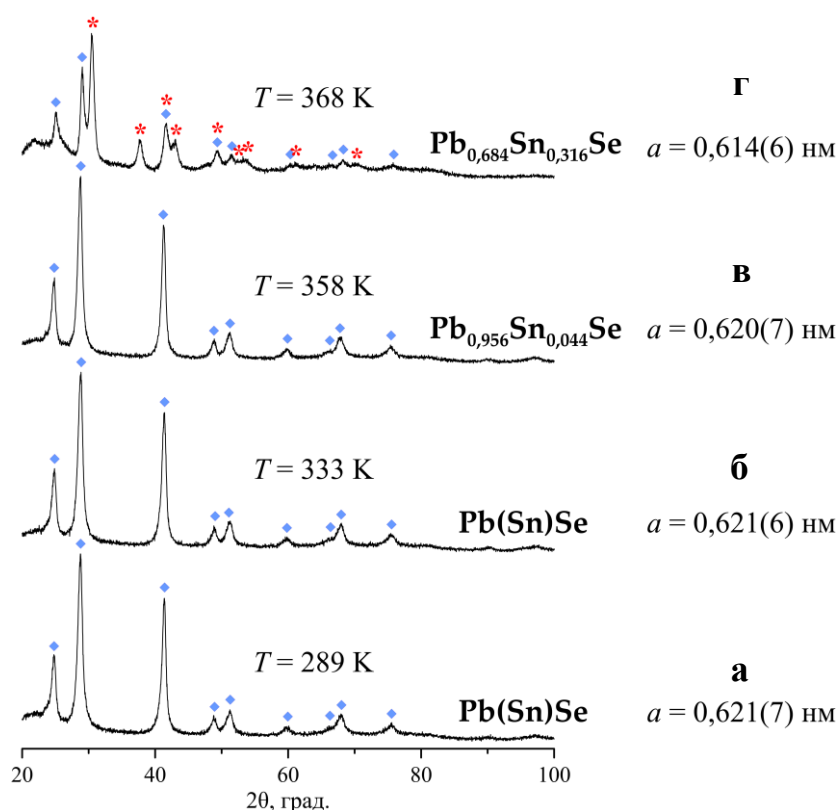


Рис. 4. Рентгенограммы плёнок  $\text{PbSe}$ , выдержанных в ацетатном 0,05 М растворе  $\text{SnCl}_2$  в течение 6 суток при температуре 289 К (а), а также в течение 9 ч при 333 (б), 358 (в) и 368 К (г): ◆ – рефлексы  $\text{PbSe}$ , \* –  $\text{SnSe}$

С повышением температуры выдержки в ацетатном растворе  $\text{SnCl}_2$  от 289 до 333 К (рис. 4а, б) период кубической решетки селенида свинца остается постоянным в пределах ошибки анализа, равным 0,621(7) нм. Новых фаз на рентгенограмме при 333 К не регистрируется, однако общее содержание олова в пленках увеличивается от 1,8 до 12,4 ат. % (рис. 3). Это позволяет заключить, что с ростом температуры олово входит в пленку в виде рентгеноаморфных фаз за счет процессов сорбции и межкристаллитной диффузии.

Увеличение температуры до 358 К вызывает рост общего содержания олова в пленках до 18,4 ат. % (рис. 3), и наблюдается сдвиг дифракционных отражений на рентгенограммах пленок (рис. 4в) в направлении уменьшения параметра кристаллической решетки относительно исходного селенида свинца от 0,621(7) нм до 0,620(7) нм.

Последнее интерпретируется нами как образование твердого раствора замещения  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  на основе  $\text{PbSe}$ , поскольку, радиус ионов  $\text{Pb}^{2+}$  (0,120 нм) больше радиуса ионов

$\text{Sn}^{2+}$  (0,093 нм). Содержание олова в полученном твердом растворе, рассчитанное по изменению параметра решетки при 358 К, составило 4,4 ат. %.

Следует отметить, что, несмотря на кажущуюся однофазность пленок PbSe после выдержки в ацетатном растворе  $\text{SnCl}_2$  с  $\text{pH} \sim 1$  при температурах до 358 К (на рентгенограммах рис. 4а-в идентифицируется только одна фаза), все полученные материалы содержат рентгеноаморфную фазу (или фазы), содержащую олово. Это показано результатами элементного анализа тех же пленок (рис. 3). Хотя олово не входит в состав решетки PbSe в виде примеси замещения за счет процесса внутрикристаллитной диффузии, оно накапливается на поверхности пленок, а также по границам зерен.

При последующем увеличении температуры до 368 К параметр решетки фазы селенида свинца уменьшается еще больше – до 0,614(6) нм против 0,621(7) нм для исходной пленки PbSe. Содержание олова в составе фазы твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  достигает 31,6 ат. %. При этом суммарное содержание олова в пленках повышается до 48,7 ат. % (рис 3).

Следует отметить, что достигнутый результат по количеству олова в составе твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  (31,6 ат. %) при синтезе данного материала из водных растворов получен в настоящей работе *впервые* и не имеет литературных аналогов.

Дополнительно на рентгенограммах пленок, полученных из ацетатного раствора  $\text{SnCl}_2$  при 368 К, фиксируются рефлексы новой фазы – селенида олова с орторомбической решеткой. Фаза SnSe является результатом 100%-ного обмена ионов  $\text{Pb}^{2+}$  на ионы  $\text{Sn}^{2+}$  в фазе PbSe.

Таким образом, результаты рентгеновского дифракционного и элементного анализа пленок PbSe до выдержки и после выдержки в ацетатном 0,05 М растворе  $\text{SnCl}_2$  ( $\text{pH} \sim 1$ ) при различных температурах позволяют заключить, что скорость накопления олова в пленках PbSe существенно зависит от температуры.

Установленное повышение почти в 7 раз процентного содержания олова в пленках с увеличением температуры от 289 до 333 К является результатом интенсификации при повышенных температурах процессов межкуристаллитной диффузии. Кроме того, с ростом температуры, начиная с 358 К, преодолевается активационный барьер внутрикристаллитной диффузии олова в селениде свинца с протеканием топохимической ионообменной реакции (1), которая приводит к образованию целевого твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ , а затем – фазы SnSe.



Для повышения содержания олова в составе твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  представляло интерес исследовать влияние повышения концентрации  $\text{SnCl}_2$  в водном растворе, контактирующем с пленкой  $\text{PbSe}$ , на глубину ионного обмена по реакции (1).

На рентгенограммах пленок  $\text{PbSe}$  до выдержки в ацетатном растворе соли олова(II), а также после выдержки в нем при  $\text{pH} \sim 1$ ,  $T = 368 \text{ K}$  и концентрациях  $\text{SnCl}_2$  от 0,05 до 0,20 моль/л (рис. 5) присутствуют рефлексы от кубической фазы с решеткой типа  $\text{NaCl}$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ), характерной для селенида свинца. Рентгенограммы пленок, выдержанных в растворе соли олова(II) дополнительно включают дифракционные отражения от орторомбической фазы  $\text{SnSe}$ .

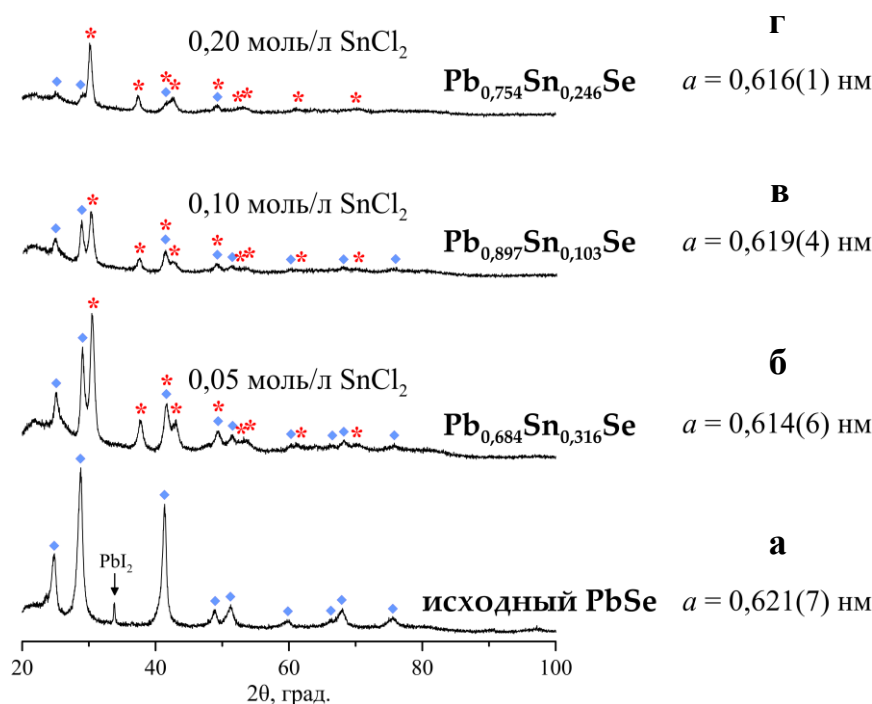


Рис. 5. Рентгенограммы плёнок  $\text{PbSe}$  до выдержки в растворе соли олова(II) (а), а также после выдержки в нем в течение 9 ч при концентрации  $\text{SnCl}_2$  0,05 (б), 0,10 (в) и 0,20 моль/л (г) при температуре 368 К ( $\text{pH}$  раствора  $\sim 1$ ):

◆ – дифракционные отражения  $\text{PbSe}$ , \* –  $\text{SnSe}$

Анализ величины параметра решетки кубической фазы типа  $\text{NaCl}$ , присутствующей во всех пленках, по сдвигу рефлексов на рентгенограммах, показывает, что контакт с водным раствором соли олова(II) при 368 К независимо от концентрации  $\text{SnCl}_2$  приводит к уменьшению постоянной кристаллической решетки фазы  $\text{PbSe}$  во всех пленках. Это интерпретируется нами как образование твердых растворов замещения путем замены ионов  $\text{Pb}^{2+}$  радиусом 0,120 нм на ионы  $\text{Sn}^{2+}$  меньшего радиуса (0,093 нм) в узлах решетки  $\text{PbSe}$ .

Содержание олова в составе твердого раствора, рассчитываемое по изменению периода кристаллической решетки  $a$ , при концентрации  $\text{SnCl}_2$  в контактирующем водном рас-



творе 0,05; 0,1 и 0,2 моль/л составляет, соответственно, 31,6, 10,3 и 24,6 ат. %, т.е. изменяется немонотонно с ростом концентрации соли олова(II).

Данные элементного анализа (рис. 6) показывают, что, несмотря на немонотонность изменения содержания олова в составе целевой фазы твердого раствора  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ , общее его содержание в пленках растет монотонно от 48,7 до 72,1 ат. % при повышении концентрации  $SnCl_2$  в водном растворе от 0,05 до 0,20 моль/л. Кроме того, при всех концентрациях  $SnCl_2$  в пленках наблюдается избыток содержания олова по отношению к селену. Это можно связать с вхождением олова в пленки в виде еще одной фазы – рентгеноаморфной, возможно, содержащей кислород.

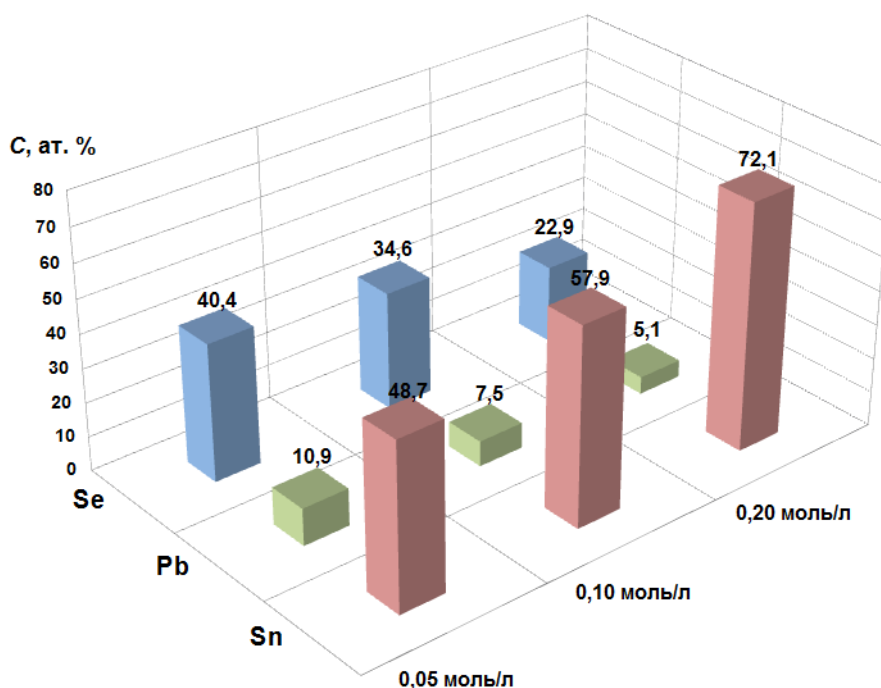


Рис. 6. Элементный состав плёнок PbSe выдержанных в течение 9 ч в ацетатных растворах соли олова(II) с концентрацией  $SnCl_2$  0,05, 0,10 и 0,20 моль/л (pH ~1) при 368 К

Как отмечалось ранее, в пленках после выдержки в растворе соли олова(II) при температуре 368 К регистрируется фаза SnSe, содержание которой повышается с ростом концентрации  $SnCl_2$  (относительная интенсивность дифракционных рефлексов от данной фазы на рентгенограммах рис. 5б-г увеличивается). Таким образом, немонотонное изменение содержания олова в составе фазы  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  с ростом концентрации хлорида олова(II) в водном растворе объясняется совместным формированием нескольких фаз с конкуренцией за перераспределение олова в их составе и преимущественным выделением фазы SnSe.

С использованием метода РФЭС с послойным ионным травлением были построены концентрационные профили распределения элементов по глубине пленок PbSe, выдержанных в ацетатных растворах  $SnCl_2$  с pH ~1 при температуре 368 К (рис. 7). Показано, что

при данных условиях олово входит в пленки на глубину более 210 нм при общей их толщине ~600 нм и является преобладающим элементом во всех слоях пленок.

По полученным экспериментальным данным об относительной концентрации олова на различной глубине пленок был рассчитан коэффициент диффузии олова в тонкую поликристаллическую пленку селенида свинца по уравнению Фика в случае диффузии из бесконечного источника в полуограниченную пластину. Его значение составило  $D = (4,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$  (при 368 К).

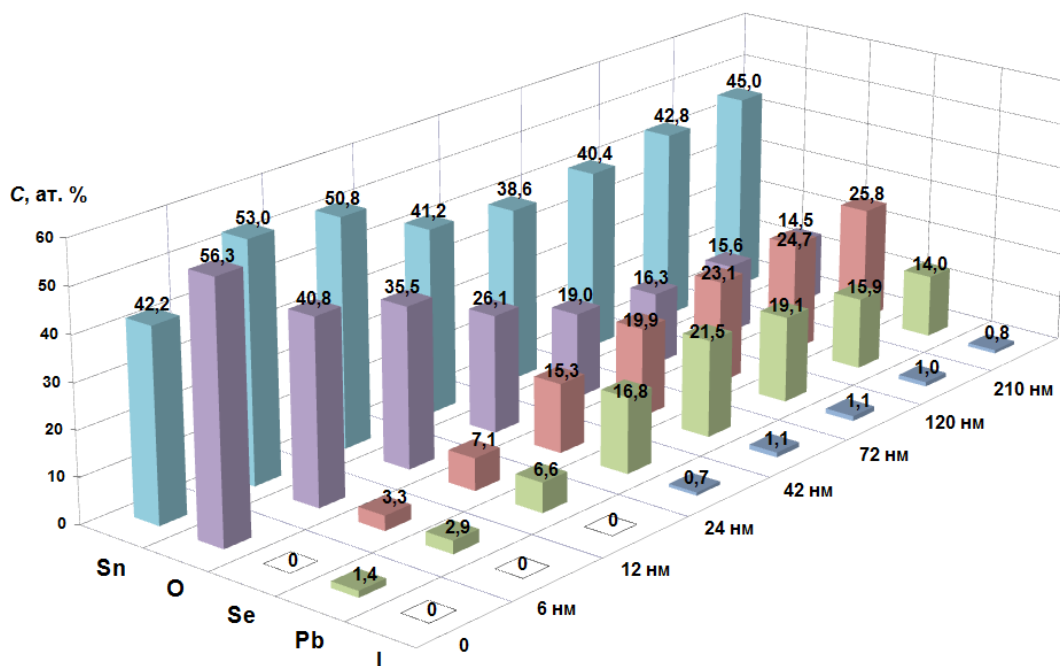


Рис. 7. Концентрационные профили распределения элементов по глубине пленки PbSe, выдержанной в ацетатном 0,05 М растворе соли  $\text{SnCl}_2$  (pH ~1) при температуре 368 К.  
Данные РФЭС-анализа при послойном ионном травлении

Дополнительно по РФЭ-спектрам были проанализированы химические состояния различных элементов по глубине полученных материалов Pb(Sn)Se. Показано, что в различных по глубине слоях селен присутствует в степени окисления минус два, олово образует связи Sn-Se и Sn-O, и свинец образует связи Pb-Se и Pb-O.

Были изучены также фотоэлектрические свойства и оценены спектральные характеристики слоев PbSe, выдержанных в ацетатном растворе  $\text{SnCl}_2$  с последующей термообработкой при 643 К. Показано, что через 9 часов выдержки пленок в растворе хлорида олова(II) доля сигнала фотоответа пленок за фильтром 4,5 мкм возрастала примерно в 5 раз по сравнению с индивидуальным PbSe.

В целом, на основании проведенных экспериментальных исследований пленок PbSe, выдерживаемых в ацетатном водном растворе соли олова(II) при различных температурах и концентрациях  $\text{SnCl}_2$ , был предложен следующий механизм ионообменной реакции (1).

В соответствии с представлением о трехстадийности диффузии в тонких поликристаллических пленках, в рамках настоящего исследования не опровергается, что процесс ионного обмена включает три стадии.

Первая стадия внедрения олова в пленку представляет собой сорбцию данного элемента на ее поверхности. Вторая стадия – диффузия олова вглубь пленки по межзеренным границам, которая заметно ускоряется с ростом температуры. Как указывалось выше, при повышении температуры выдержки пленок PbSe в водном растворе  $\text{SnCl}_2$  от 298 до 333 К общее содержание олова в пленке увеличивается примерно в 7 раз (рис. 3), в то же время фаза  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  при таких низких температурах еще не образуется (рис. 4б).

Дальнейший рост температуры до 358 К приводит к вхождению еще большего количества олова в пленку (его содержание увеличивается примерно в 10 раз по сравнению с тем, которое входило при 289 К) (рис. 3). Кроме того, при 358 К активируется третья стадия процесса – внутрикристаллитная диффузия олова в зерна пленки PbSe с образованием твердых растворов замещения  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  по топохимической реакции частичной трансформации исходного селенида свинца в селенид олова (рис. 4в).

Таким образом, повышение температуры выше комнатной последовательно вызывает интенсификацию сначала зернограницной, а затем внутрикристаллитной диффузии олова в пленке PbSe. Начиная с температуры 358 К, вторая и третья стадии ионного обмена идут параллельно, повышая глубину превращения исходной фазы PbSe в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ .

Отметим, что традиционный взгляд на процесс топохимического взаимного превращения твердых фаз подразумевает, что он происходит за счет перемещения узкого реакционного фронта, в пределах которого исходная фаза полностью (на 100%) трансформируется в конечную (рис. 8а). В рамках настоящего исследования образованием фаз переменного состава  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  на основе исходного (PbSe) и конечного (SnSe) твердых соединений доказывается, что реакционная зона топохимической реакции может быть достаточно широкой (рис. 8б). Последнее утверждение расширяет господствующие представления о топохимических процессах в твердых телах.

**В пятой главе** описаны результаты исследования процесса ионообменного замещения на межфазной границе « $\text{PbSe}_{\text{тв}} - \text{SnCl}_{2\text{aq}}$ » в цитратной реакционной системе.

Изучение состояния пленок PbSe после выдержки в цитратном растворе соли олова(II) представляло интерес, поскольку за счет высокой устойчивости цитратных комплексов свинца возможен процесс частичного подтравливания пленки PbSe, приводящий к фактической модификации ее поверхности. При выходе ионов  $Pb^{2+}$  из приповерхностного слоя твердой фазы PbSe в водный раствор на образующихся нескомпенсированных по заряду активных вакантных местах сорбируются оловосодержащие или другие частицы из водного раствора. Как известно, модификация поверхности, а также ближайших приповерхностных слоев тонких пленок PbSe за счет последующей диффузии олова вглубь пленок, может приводить к изменению их электрофизических свойств.

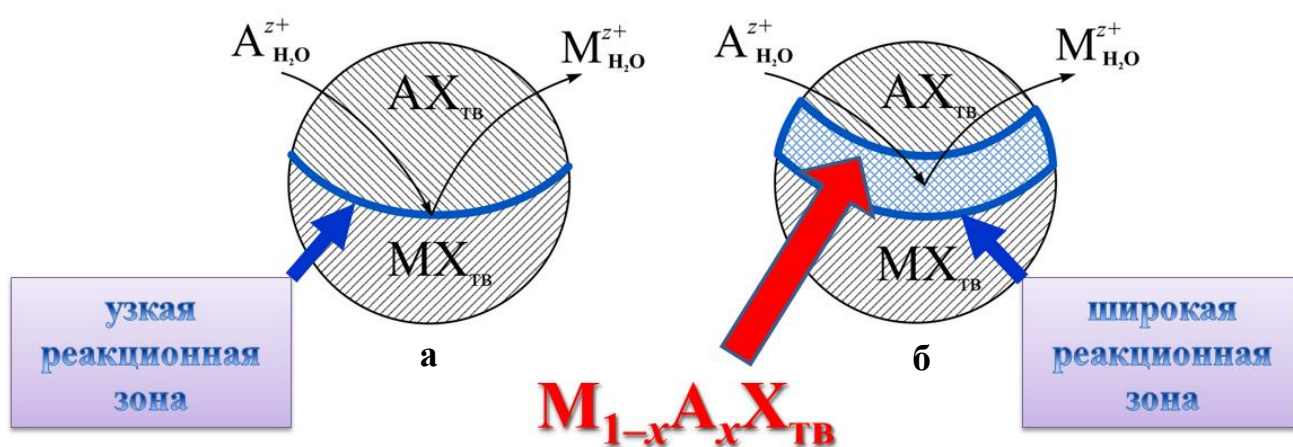


Рис. 8. Механизм топохимической реакции ионообменного замещения:  
(а) традиционное представление, (б) представление с широкой реакционной зоной

Исследования элементного состава пленок PbSe, выдержанных в цитратных 0,05М растворах соли олова(II) (pH ~5) в условиях комнатной температуры в течение одного, двух и трех месяцев показали, что олово в данных условиях входит в исходный материал в количестве, меньшем 1 ат. %.

С повышением температуры до 353 К общее содержание олова в пленках также крайне мало. На рис. 9 приведены профили распределения концентрации элементов по глубине пленок PbSe, выдержанных в цитратном растворе соли олова(II) с pH = 5,3 при 353 К. Как видно из рисунка, эффективной глубиной внедрения олова в пленку можно считать только первые 3 нм от поверхности, где его концентрация составляет 5,4 ат. %. При этом данные рентгеновского дифракционного анализа не подтверждают образование твердого раствора  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  в полученном материале.

Формирование твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  при выдержке пленок селенида свинца в 0,05 М цитратном растворе  $SnCl_2$  становится возможным только при повышении темпера-

туры до 363 К. Данными рентгенографии показано, что при выдержке пленок PbSe в цитратном растворе  $\text{SnCl}_2$  с  $\text{pH} = 7,8$  при температуре 363 К в течение трех часов были получены твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  с содержанием олова 2,2 ат. %.

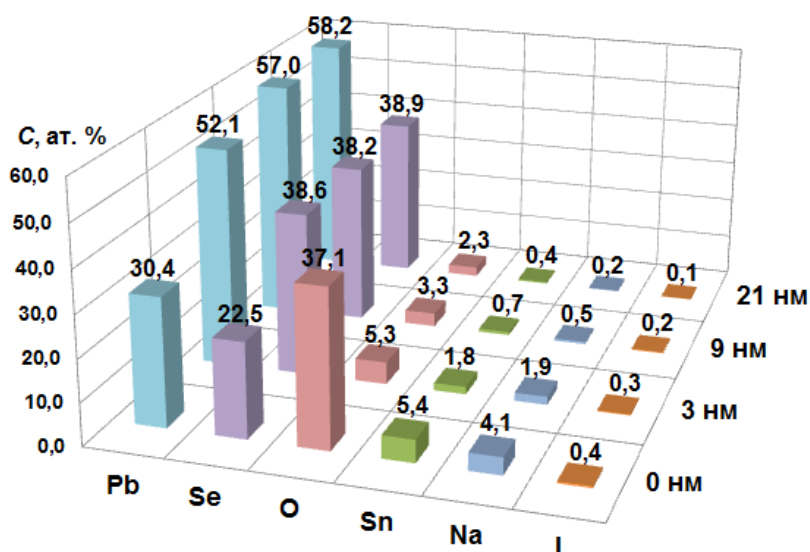


Рис. 9. Концентрационные профили распределения элементов по глубине пленки PbSe, выдержанной в цитратном 0,05 М растворе соли  $\text{SnCl}_2$  ( $\text{pH} = 5,3$ ) при температуре 353 К. Данные РФЭС-анализа при послойном ионном травлении

Таким образом, как и в случае ацетатной системы, экспериментально был установлен термоактивационный характер процесса ионообменного замещения свинца на олово в пленках PbSe при выдержке в цитратных растворах соли олова(II).

## ВЫВОДЫ

1. Впервые продемонстрирована возможность использования реакций ионного обмена на границе «халькогенид металла  $\text{M}^{\text{I}}$  – водный раствор ионов металла  $\text{M}^{\text{II}}$ » для целенаправленного синтеза плёнок твердых растворов замещения при температурах до 373°K.

2. Впервые методом ионообменного замещения при контакте тонкой пленки PbSe с водным раствором соли олова(II) получены пленки твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  с содержанием олова до 31,6 ат. % при синтезе из ацетатной реакционной системы и до 2,2 ат. % при синтезе из цитратной реакционной системы. Твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  с  $x = 0,316$  получены при синтезе из водных сред *впервые* в настоящей работе.

3. Рассчитано изменение энергии Гиббса реакции ионообменной трансформации PbSe в SnSe при комнатной температуре с учетом побочных реакций комплексообразования для реакционных систем, содержащих ацетат-, цитрат-, тартрат-, хлорид-, нитрат-ионы или

трилон Б. Показано, что вероятность ионообменного процесса с увеличением pH среды и ростом соотношения прочности комплексных соединений, образуемых различными лигандами с ионами  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , уменьшается в ряду



4. Установлено, что процесс накопления олова в пленках PbSe в процессе выдержки в водном растворе  $\text{SnCl}_2$  значительно ускоряется с повышением температуры, что связано с интенсификацией зернограницной диффузии и преодолением активационного барьера внутрикристаллитной топохимической реакции при образовании твердых растворов замещения  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . Синтез твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  в ацетатной реакционной системе возможен при температурах не ниже 358 К, в цитратной реакционной системе – при температурах не ниже 363 К.

5. По концентрационным профилям распределения элементов по толщине пленок установлено, что эффективная глубина внедрения олова в пленку PbSe при выдержке в ацетатном растворе соли олова(II) в течение 9 часов при 368 К составляет более 210 нм. Значение коэффициента диффузии олова при этом  $D = (4,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ . Эффективная глубина внедрения олова в пленку PbSe при выдержке в течение 3 часов при 353 К в цитратном растворе соли олова(II) не превышает 3 нм.

6. Предложен механизм ионообменного синтеза пленок твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ , основанный на представлении о трехстадийности диффузии в тонких поликристаллических пленках: сорбция на поверхности, диффузия по границам зерен пленки и диффузия внутрь зерен. Отличие предложенной модели от традиционной состоит в том, что на фронте протекания внутрикристаллитной топохимической реакции формируется не узкая, а относительно широкая реакционная зона, внутри которой происходит образование твердых растворов замещения на основе селенида свинца.

7. После выдержки пленок PbSe в ацетатном растворе соли олова(II) с последующей термообработкой на воздухе при 673 К получены слои с высокой величиной фотоответа. С увеличением длительности выдержки в растворе  $\text{SnCl}_2$  до 9 часов доля сигнала фотоответа пленок за фильтром 4,5 мкм возрастала примерно в 5 раз по сравнению с индивидуальным PbSe. Полученные пленки могут быть использованы в качестве чувствительных элементов фотодетекторов и фотоприемных устройств в более длинноволновой области ИК-спектра по сравнению с индивидуальным селенидом свинца.

### **Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов:

1. Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Воронин В.И., Марков В.Ф. Синтез тонких пленок твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  ионообменным замещением // Журнал Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 21. – № 7. – С. 29-33.
2. Марков В.Ф., Мухамедзянов Х.Н., Маскаева Л.Н., Смирнова З.И. Низкотемпературные исследования химически осажденных пленок твердых растворов замещения на основе селенидов свинца и олова(II) // Журнал физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – № 11. – С. 1459-1463.
3. Баканов В.М., Смирнова З.И., Мухамедзянов Х.Н., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Термосенсибилизация химически осажденных пленок селенида свинца // Журнал конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13. – № 4. – С. 401-408.
4. Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Воронин В.И., Кузнецов М.В. Модификация пленки селенида свинца путем выдержки в растворе соли олова(II) // Журнал конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14. – № 2. – С. 250-255.
5. Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Воронин В.И., Марков В.Ф. Оценка условий образования твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  методом ионообменного замещения путем анализа эффективных произведений растворимости селенидов металлов // Журнал Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33. – № 2. – С. 99-107.

#### **Патент РФ:**

6. Миронов М.П., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Дьяков В.Ф., Мухамедьяров Р.Д., Х.Н.Мухамедзянов, Смирнова З.И. Способ сенсibilизации химически осажденных тонких пленок селенида свинца к ИК-излучению // Патент на изобретение РФ №2357321. Опубликовано 27.05.09. Бюл. № 15.

#### **Другие публикации:**

7. Смирнова З.И., Маскаева Л.Н. Ионообменный синтез тонких поликристаллических пленок твердых растворов замещения на основе селенидов свинца и олова // Сборник тезисов докладов региональной студенческой научной конференции «Студент и научно-технический прогресс». Екатеринбург. 2008. С. 65-66.
8. Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Миронов М.П., Марков В.Ф., Мухамедзянов Х.Н. Ионообменный синтез тонких поликристаллических пленок твердых растворов замещения на основе селенидов свинца и олова // Тезисы докладов VIII Международной научной конфе-

ренции “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск. 2008. С. 419-421.

9. Smirnova Z.I., Markov V.F., Voronin V.I., Maskaeva L.N. Ion exchange synthesis of thin film solid solutions  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  and its mechanism // Тезисы докладов XVII Международной конференции по химической термодинамике в России. Казань. 2009. С. 258-259.

10. Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Условия формирования тонких пленок твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  путем ионообменного замещения // Тезисы докладов IX Международной научной конференции “Химия твердого тела: Монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии”. Кисловодск. 2009. С. 314-315.

11. Маскаева Л.Н., Мухамедзянов Х.Н., Баканов В.М., Марков В.Ф., Смирнова З.И. Исследование фотоэлектрических характеристик фоторезисторов на основе нанокристаллических пленок твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  ( $0 < x < 0,132$ ) // Труды XIII Международной конференция “Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросхемы”. Ульяновск. 2011. С. 371-372.

12. Смирнова З.И., Дубинина Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Синтез тонкослойных твердых растворов  $Me_xPb_{1-x}Se$  ( $Me - Sn, Hg$ ) методом ионообменного замещения // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2012». Екатеринбург. 2012. С. 113.

13. Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Кузнецов М.В. Исследование состояния поверхности пленки селенида свинца после выдержки в комплексном растворе соли олова(II) // Тезисы докладов XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». Ставрополь. 2012. С. 248-250.

14. Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Воронин В.И. Исследование структуры пленок  $PbSe$  после длительной выдержки в растворе  $SnCl_2$  // Тезисы докладов III Международной научной конференции «Наноструктурные материалы 2012 – Россия-Украина-Беларусь» (НАНО-2012). Санкт-Петербург. 2012. С. 437.